

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

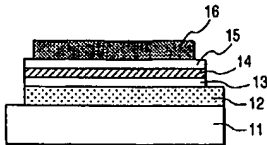
(10) 国際公開番号
WO 03/080687 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 30/04, H05B 33/14 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03616
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鎌谷 淳 (KAMATANI, Jun) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 伸二郎 (OKADA, Shinjiro) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 坪山 明 (TSUBOYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 滝口 隆雄 (TAKIGUCHI, Takao) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 井川 悟史 (IGAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒146-8501
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-85662 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];

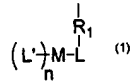
[続葉有]

(54) Title: POLYMERIC COMPOUND AND ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 高分子化合物及び電界発光素子



(57) Abstract: A polymeric compound which comprises a polymer main chain and a metal complex bonded thereto through a substituent for spacing them at a given distance. Specifically, the polymeric compound has a partial structure represented by the following general formula (1). (1) Due to this constitution, the polymeric compound can be synthesized in an improved yield, and a desired metal complex can be incorporated into a polymer in a given amount. Hence, a white luminescent material can be realized and luminescence of a given color is possible.



(57) 要約:

高分子主鎖に、金属錯体を、それらの間に所定の間隔をあけるための置換基を介して結合させた高分子化合物が提供される。具体的には、下記一般式(1):



により表される部分構造を有する高分子化合物が提供される。これにより、高分子化合物の合成収率が向上し、また高分子中に所望の金属錯体を所定の量だけ導入することが可能になる。よって白色発光材料の実現や所定の色彩での発光が可能になる。



東京都 大田区 下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 正夫, 外(OKABE, Masao et al.); 〒
100-0005 東京都 千代田区 丸の内3丁目2番3号 富士
ビル602号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高分子化合物及び電界発光素子

5 技術分野

本発明は、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される電界発光素子に関する。本発明は、特に発光材料に高分子化合物を用いた発光素子に関するもので、さらに詳しくは、金属結合を含む高分子化合物を発光材料として用いることで安定性、発光効率の向上した発光素子に関するものである。

10

背景技術

電界発光素子の中でも発光材料に有機物質を用いたものは、有機エレクトロルミネッセンス素子または有機EL素子と呼ばれている。かかる有機EL素子は、無機EL素子に比べて大面積化が容易であること、各種新材料の開発によって所望の発色が得られること、低電圧で駆動可能であることなどの利点を有

15 することに加え、高速応答性や高発光効率の発光素子として有望であることから、材料開発を含めて、そのデバイス化のための応用研究が近年精力的に行われている。

ここで、以下の説明中で用いる各種材料の略称の正式名は以下の通りであり、

20 その構造式は下記化学式1に示す通りである。

Alq3：アルミキノリノール錯体；

α -NPD：N4, N4'-di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine；

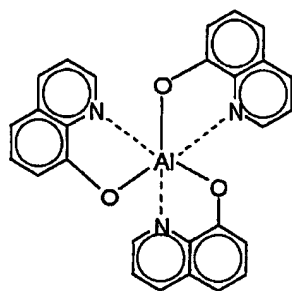
CBP：4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl；

25 BCP：2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline；

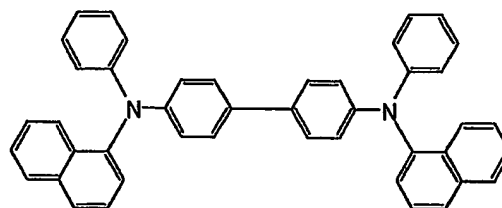
PtOEP：白金-オクタエチルポルフィリン錯体；

Ir (ppy)₃ : イリジウム-フェニルピリミジン錯体

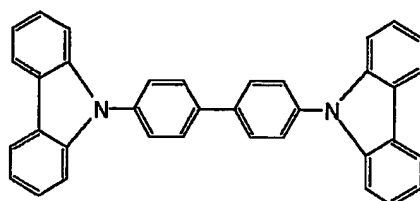
化学式 1



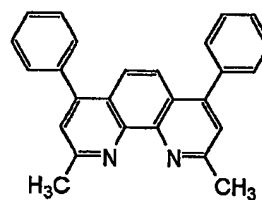
Alq3



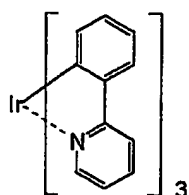
α -NPD



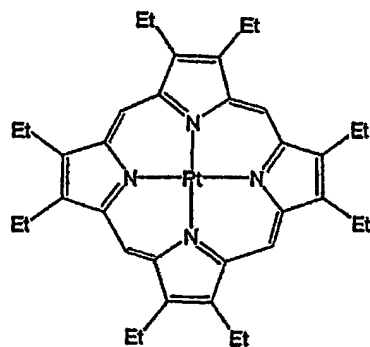
CBP



BCP



Ir(ppy)₃



PtOEP

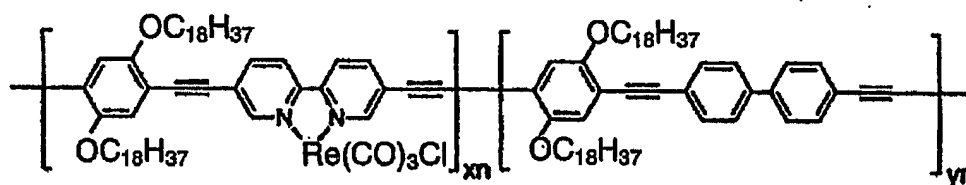
現在、有機EL素子の発光輝度を上げるために、有機EL素子用の新規な発光材料の開発が求められている。かかる観点からは、従来の蛍光発光材料に加えて、原理的に高発光効率が期待できる燐光発光材料が現在特に注目されている。

- 5 さらには、電界を印加すると発光する金属錯体などを高分子材料中に結合させた発光物質の提案もなされている。

本発明は、発光物質として金属錯体を含む高分子化合物を用いることを特徴としているが、かかる高分子化合物としては、従来、下記文献1に紹介された高分子発光材料が知られている。

- 10 文献1：Photophysics of metal-organic π -conjugated polymers, K. D. Ley et al., Coordination Chemistry Reviews 171 (1998), pp. 287-307.

文献1では、下式化合物を用いてフォトルミネッセンスを測定しており、また有機EL素子への応用も示唆している。



- 15 P0 : x = 0, y = 1.0 P25 : x = 0.25, y = 0.75
 P10 : x = 0.1, y = 0.9 P50 : x = 0.5, y = 0.5

現在主流の低分子型有機EL素子にあつては、真空蒸着で発光材料を基板上に形成している。しかし、仮にこのような高分子化合物が得られれば、有機EL素子を塗布によって製造することも可能になり、大幅なコストダウンが期待

20 できる。

しかし、上記文献1に記載の化合物については、本発明者らの経験上、上記 Re 錯体中に含まれる C=O 結合が不安定で、化合物としての安定性に欠けるものと思われる。さらに、高分子化合物主鎖にも三重結合を有するため、光安

定性にも欠けるものと思われる。

また、C. L. Lee 等による下記文献2における〇ー17の発表によると、側鎖にフェニルピリジン基を有する高分子化合物を合成した後、金属錯体を付加し、側鎖に金属錯体を有する高分子化合物の合成を行っている例がある。

- 5 文献2 : C. L. Lee et al., "Polymer electrophotoluminescent devices using a copolymer of Ir(ppy)₂-bound-2-(4-vinylphenyl)pyridine with N-vinylcarbazole"; 3rd International Conference on Electro-luminescence of Molecular materials and Related Phenomena (September 5th-8th, 2001)

10 しかし、この手法では錯体を付加させる割合（これを導入率と呼ぶ）の制御が難しい上に、何種類かの金属錯体を高分子中に同時に導入することが困難なため、目的に応じた高分子の作製が困難であると思われる。

そこで、本発明の目的は、安定性の高い、発光物質として金属錯体を含む高分子化合物を再現性良く、高い収率で提供することにある。また、本発明の他の目的は、発光性の金属錯体を高分子化合物中に任意の構造で付加し、所定の構造を得て発光効率を高め、かつ所定の発光色を得ることにある。

15

発明の開示

上記目的を達成するために、本発明では、発光性の金属錯体を高分子化合物に付加させるに当たって、ある長さを持った置換基（便宜上ここではスペーサーと呼ぶ）を介して高分子化合物の主鎖に結合させる方法を用いた。

20

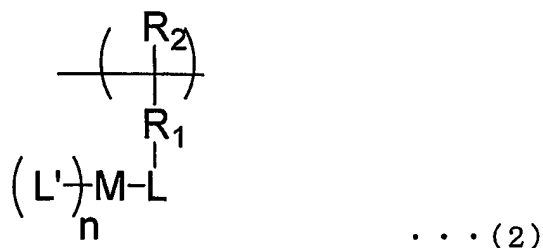
まず、スペーサーを有するモノマーを合成し、縮合反応により高分子化を容易にすることによって、合成収率を上げることを狙った。

本発明は、主鎖と側鎖とからなる高分子化合物であって、前記側鎖が下記一般式(1)：



- [式中、 R_1 は炭素原子数2～15、好ましくは2～11の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基（該アルキレン基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置換されていてもよく、また該アルキレン基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）、または置換基を有していてもよい芳香環基（該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基または炭素原子数1～20の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基（該アルキル基またはアルキレン基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置換されていてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）である）であり；
- M はIr、Pt、RhまたはPdの金属原子であり；
- L 、 L' （ $L \neq L'$ ）は金属に配位可能な配位子であり；かつ
- n は1または2である]で表される部分構造を有することを特徴とする新規高分子化合物を提供するものである。

より具体的には、本発明は、下記一般式（2）：

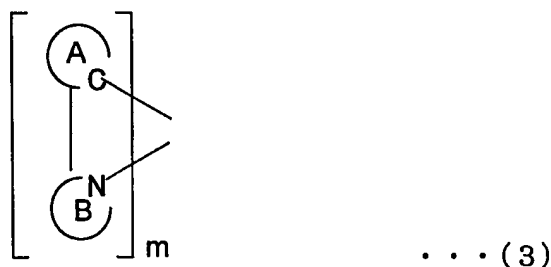


- [式中、 R_2 は水素または置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくは芳香族基である]

で表される部分構造を有することを特徴とする上記の高分子化合物を提供するものである。

また本発明は、基板上に設けられた一対の電極と、該電極間に設けられた少なくとも一種の有機化合物を含む発光層とを含む電界発光素子であって、前記
5 有機化合物が前記の本発明の高分子化合物の少なくとも一種を含むことを特徴とする電界発光素子を提供するものである。

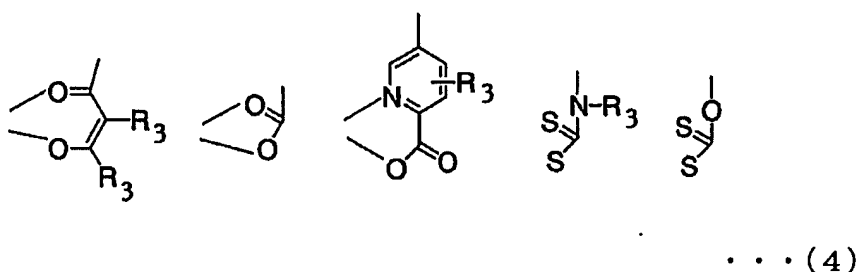
本発明においては、前記一般式(1)の部分構造中のL'が下記一般式(3)：



[式中、Nは窒素原子であり；Cは炭素原子であり；Aはそれぞれ前記炭素原子を介して金属原子Mに結合した、置換基を有していてもよい環状基であり；
10 Bはそれぞれ前記窒素原子を介して金属原子Mに結合した、置換基を有していてもよい環状基（該置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1～10の直鎖または分枝鎖のアルキル基である）、炭素原子数1～20の直鎖もしくは分枝鎖
15 のアルキル基（該アルキル基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—または—C≡C—で置換されていてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）、または置換基を有していてもよい芳香環基（該置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基または炭素原子数1～
20 20の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基（該アルキル基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—または—C≡C—で置換されていてもよく、また該

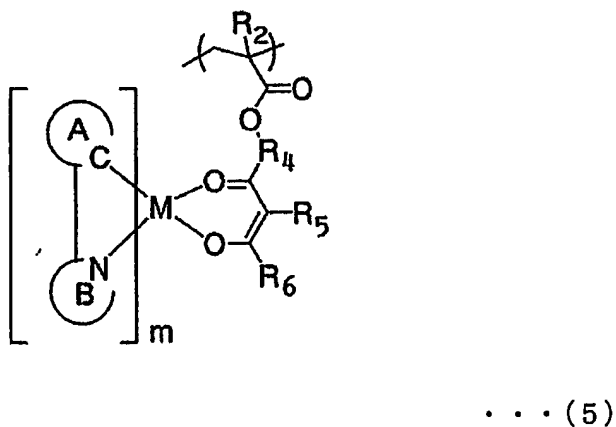
アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい) である) である} であり; AとBとは共有結合しているか、またはそれらの間に炭素原子を1つ介在させて互いに結合しており; さらにmは1または2である]で表される部分構造であることが好ましい。

- 5 また、本発明においては、前記一般式(1)の部分構造中のL' が下記一般式(4):



- 10 [式中、R₃は水素、直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基を示す]で表される各構造のいずれか1つであることが好ましい。

さらに、本発明の高分子化合物は、下記一般式(5):



- 15 [式中、MはIr、Pt、RhまたはPdの金属原子であり; mは1または2であり; R₂は水素原子またはメチル基であり; R₄は炭素原子数1~10の直鎖または分枝鎖のアルキル基(該アルキル基中の1つまたは隣接しない2つ以

- 上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置換されていてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい) であり； R_5 は水素、炭素原子数1～15、好ましくは2～10の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基、好ましくは水素またはメチル基であり；また R_6 は水素、炭素原子数1～6の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基、好ましくはメチル基、エチル基、または t -ブチル基である]で表される部分構造を有することが好ましい。
- 10 また、本発明の高分子化合物は、その少なくとも一種のモノマー構造が、下記一般式(6)：



で表されることが好ましい。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明の材料の評価に用いた発光素子の概略断面図を示す。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明は、本発明者らによる、燐光発光性金属錯体をスペーサーを用いて高
- 20 分子化合物中に適切な濃度で固定することにより、励起多量体の形成を抑制し、高効率発光が実現できるという発見に基づきなされたものである。

本発明の高分子化合物は、その分子内に高分子主鎖を構成する原子と上記スペーサーを介して直接結合した金属錯体を有し、さらに燐光発光するものであ

る。その最低励起状態としては、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand Charge Transfer) 励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態とが存在すると考えられる。

以下、ここで用いる燐光発光に関する物性は以下の方法で測定したものである。

(1) 燐光と蛍光の判定方法

燐光の判定方法は、酸素失括するかどうかで判定した。化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液とに光照射してフォトルミネッセンスを比較すると、燐光発光性物質の場合、酸素置換した溶液では化合物に由来する発光がほとんど見られなくなるのに対し、窒素置換した溶液ではフォトルミネッセンスが確認できることで区別できる。以下に示す本発明の各化合物については、特に断わらない限り、全てこの方法により燐光であることを確認している。

(2) また、ここで用いる燐光発光収率は次式により求めることができる。

$$\Phi(\text{sample}) / \Phi(\text{st}) = [\text{Sem}(\text{sample}) / \text{Iabs}(\text{sample})] / [\text{Sem}(\text{st}) / \text{Iabs}(\text{st})]$$

$\Phi(\text{sample})$: 試料の発光収率

$\Phi(\text{st})$: 標準試料の発光収率

$\text{Iabs}(\text{st})$: 標準試料の励起する波長での吸収係数

$\text{Sem}(\text{st})$: 同じ波長で励起した時の標準試料の発光スペクトル面積強度

$\text{Iabs}(\text{sample})$: 目的化合物の励起する波長での吸収係数

$\text{Sem}(\text{sample})$: 同じ波長で励起した時の目的化合物の発光スペクトル面積強度

ここで言う燐光発光収率とは、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の Φ を標準の1とした場合の相対評価で示している。

(3) さらに、ここで用いた燐光寿命の測定方法は以下の通りである。

先ず化合物をクロロホルムに溶かし、石英基板上に約 $0.1 \mu\text{m}$ の厚みでスピンコートする。これに、浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用い、室温で励起波長 337 nm の窒素レーザー光をパルス照射する。励起パルスが終わった後の発光強度の減衰時間を測定する。

- 5 初期の発光強度を I_0 としたとき、 t 秒後の発光強度 I は、発光寿命 τ を用いて以下の式で定義される。

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

- 本発明に係る高分子化合物の燐光発光収率は、 0.15 から 0.9 と高い値を示し、また燐光寿命は $0.1 \sim 100 \mu\text{s}$ (マイクロ秒) と燐光物質として
10 は短寿命であった。

- この燐光寿命が余りに長いと、エネルギー飽和状態が起きるために、発光効率が著しく低下し、発光素子に用いるには不適である。また、発光待ち状態の三重項励起状態の分子が多くなると、エネルギー失活を伴う各種競争反応が起こり、発光効率を低下させてしまう要因となる。特に、発光物質の存在量が高濃度になった時、発光輝度が低下するという問題があった。これは濃度消光と呼ばれる現象であり、励起状態にある発光材料の分子が隣接する他の分子に励起エネルギーを渡して失活するというモデルが考えられている。よって、その隣接分子の数が多くなるほど失活し易いことになり、発光物質の存在量は多いにも拘わらず素子の発光輝度が上がらないという現象である。

- 20 本発明の特徴は、燐光発光物質をスペーサーを用いて錯体の形で高分子化合物中に一定割合で固定化することにより、前述した濃度消光を減少させ、安定した発光が期待でき、燐光発光収率を高く、さらに燐光寿命が比較的短い特性を有する有機EL素子用の新規発光材料である。

- また、本発明の材料は、金属錯体部位の構造によっても様々な発光波長を有するために、構造の異なった複数種の金属錯体部位を高分子化合物中に共に組み込むことにより、それら各金属錯体部位から得られる複数種の発光スペクト
- 25

ルが合わさることで広い発光波長を有する材料となることが期待できる。

以下、本発明の高分子化合物の特徴を順に説明する。

本発明の高分子化合物において、上記一般式(2)中の R_2 は上述のような定義を有し、その好ましい例としては、重合反応のし易さから、水素、メチル

5 基、シアノ基、メチルエステル基等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、上記の金属錯体部分の配位子 L' の例としては、下記の化学式2に示すフェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイソキノリン、アセチルアセトン、ピコリン酸、これら骨格を有する誘導体、フェニル基骨格を有する誘導体およびピリジン骨格を有する誘導体などが挙げられる。

10 スペーサー R_1 と結合している配位子 L としては、下記化学式3に示す化合物やそれらの誘導体などが挙げられる。

また、本発明においては、各配位子に置換基を導入して配位子同士の距離を大きくすることで、より濃度消光を抑制することが可能である。

さらに、複数種の燐光発光性材料を同一分子内に担持した高分子化合物を単

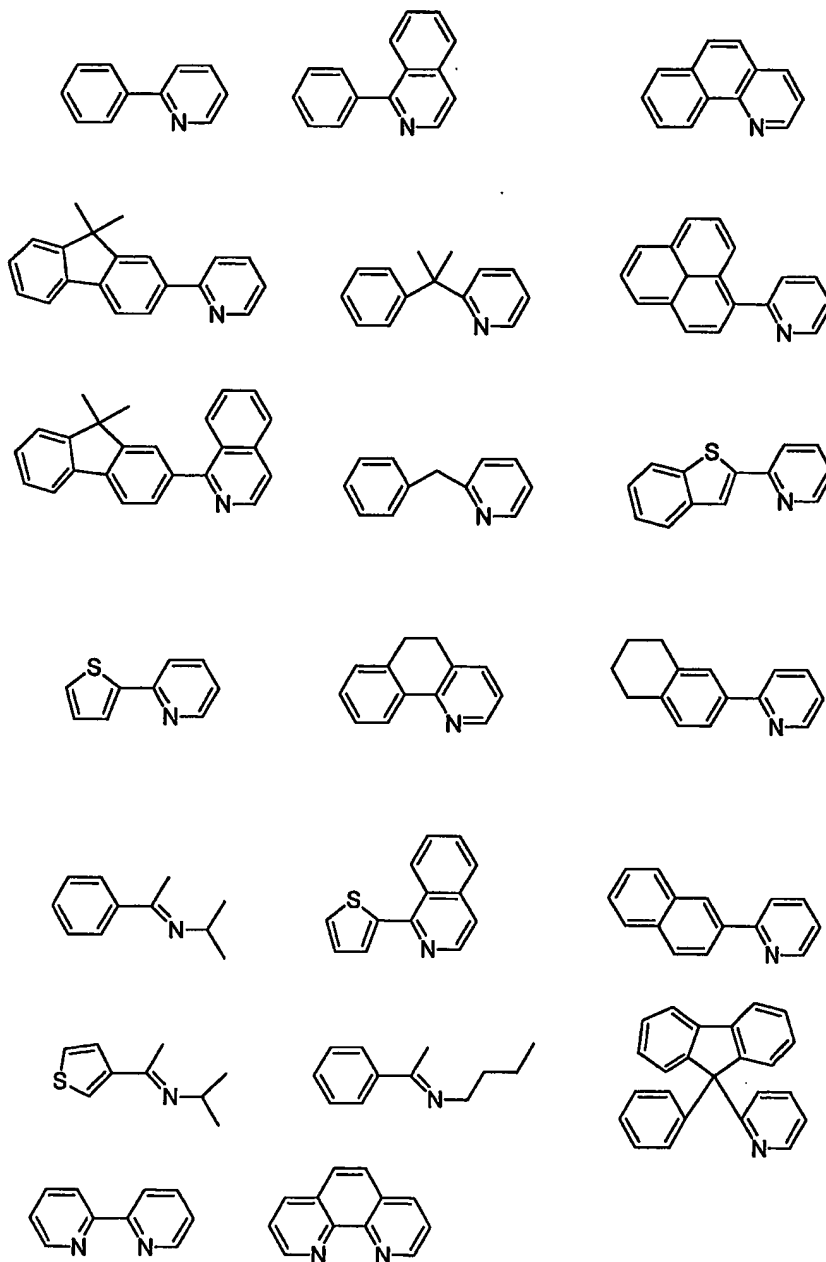
15 独で、あるいは燐光発光部を有する複数種の高分子化合物を混合もしくは分散させて用いることもできる。その際、発光波長の長い発光部位から発光波長の短い発光部位に励起エネルギーが移動することによるエネルギー失活を抑制するために、配位子 L または L' に立体障害作用や電気的反発作用などを有するアルキル基やフッ素基のような置換基を導入することも効果的である。

20 ここで、「配位子」とは、金属錯体と結合している原子と共役しうる原子を含有する原子団であって、スペーサー部位は配位子部分と共役をしておらず、かつ重合時に主鎖に含まれることになる原子団以外の金属錯体内の原子団を意味するものとする。

上記のスペーサー部分に用いられる R_2 の例としては、下記化学式4に示す

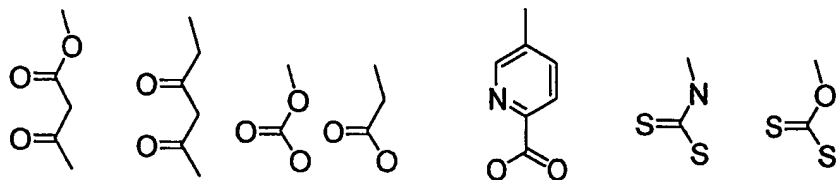
25 ような構造を有するものが挙げられる。

化学式 2

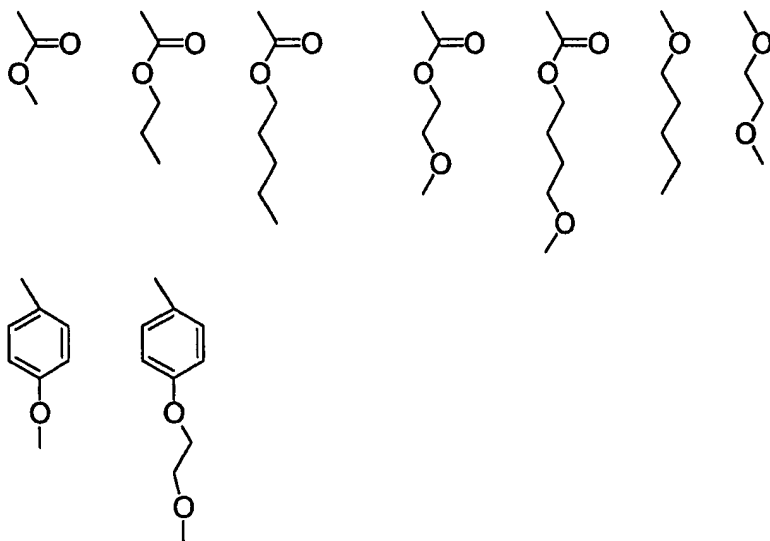


ここで、上記各構造中の各水素原子はF、 CF_3 、 OCF_3 、 OCH_3 、アルキル基またはアルケニル基で置換されていてもよい。

化学式 3



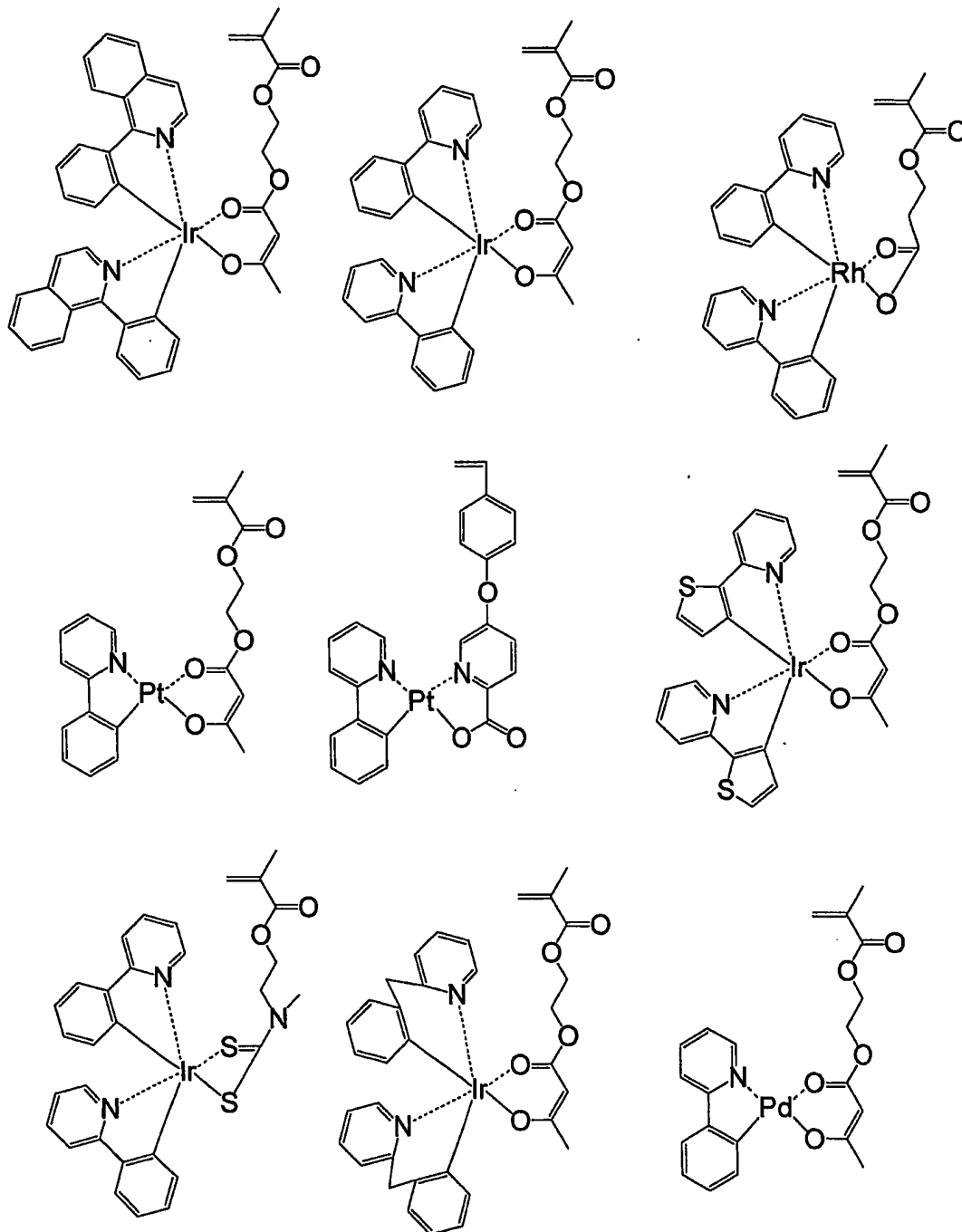
化学式 4



5

また、これらの配位子を用いて金属錯体構造にしたモノマーの例を下記化学式 5 に示す。

化学式 5



ここで、上記各モノマー中の各水素原子はF、 CF_3 、 OCF_3 、 OCH_3 、アルキル基またはアルケニル基で置換されていてもよい。

また、本発明は、上述した金属錯体を有する高分子化合物のみならず、他の配位子を有する金属錯体を有する高分子化合物や、複数種の配位子を有する高分子化合物をも包含するものである。

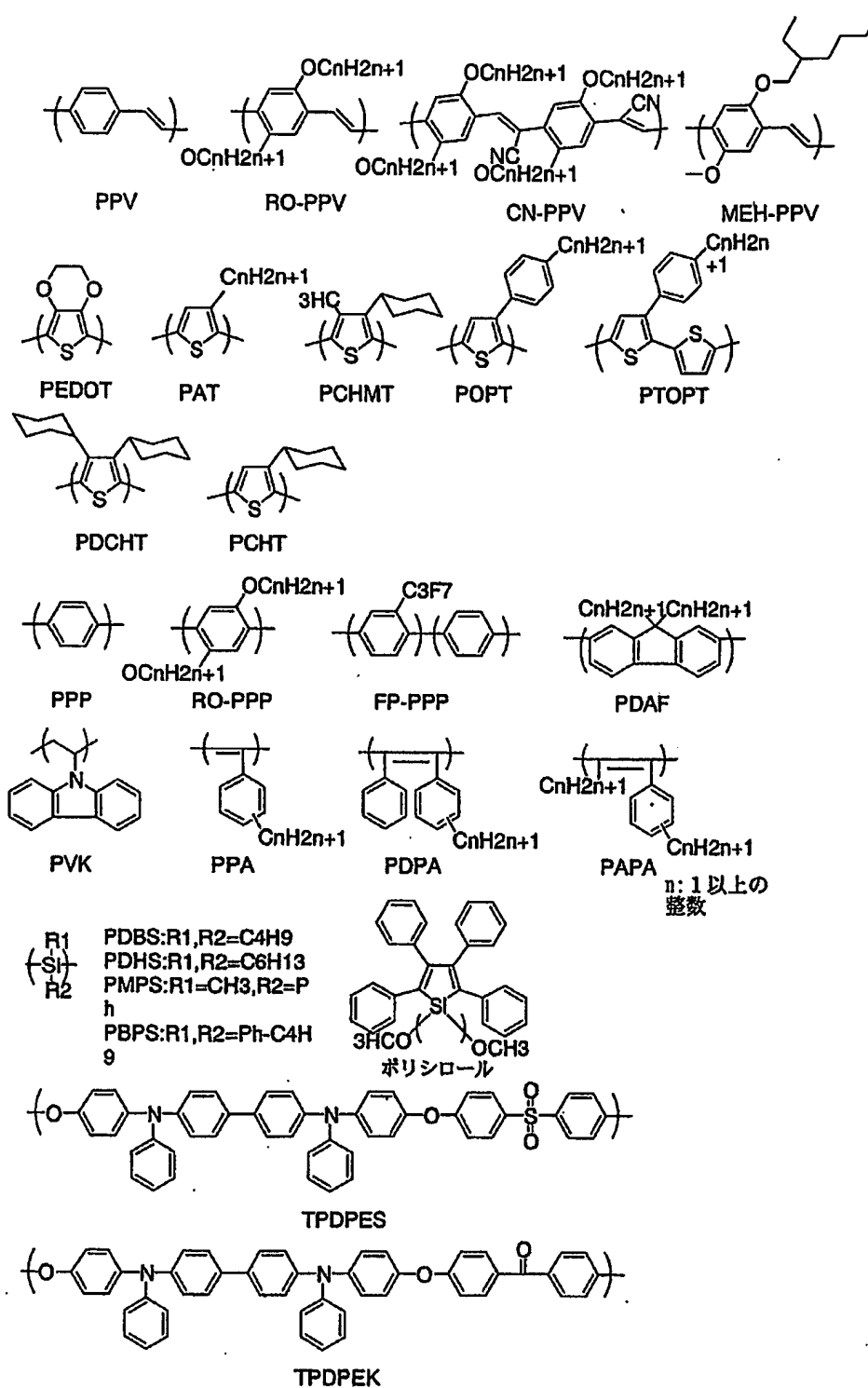
さらに、本発明においては、本発明の高分子化合物を他の有機物と混合した混合物を発光材料として用いること事も可能である。

また、本発明の高分子化合物は、移動層として通常用いる高分子化合物等と混合して用いることも可能であり、これによって、広い発光波長を有する発光素子やより発光効率の高い素子の作成が可能になる。

このように、異なる構造の化合物を混合して用いると、素子作成時における組成物中の結晶析出を防止できるなど、成膜性の向上にも寄与できる。

このような高分子化合物の例としては、下記化学式6に示すPPV（ポリパラフェニレンビニレン）およびその誘導体であるRO-PPV、CN-PPV、MEH-PPV、PAT（ポリチオフエン）およびその誘導体であるPEDOT、PCHMT、POPT、PTOPT、PDCHT、PCHT、PPP（ポリパラフェニレン）およびその誘導体であるRO-PPP、FP-PPP、PDAF（ポリジアルキルフルオレン）、PVK（ポリビニルカルバゾール）、ポリアセチレン誘導体であるPPA、PDPA、PAPA、ポリシラン系のシグマ共役系ポリマーであるPDBS、PDHS、PMPS、PBPS、ポリシロール、トリフェニルアミン系のポリマーであるTPDPES、TPDPEK等が挙げられる。

化学式 6



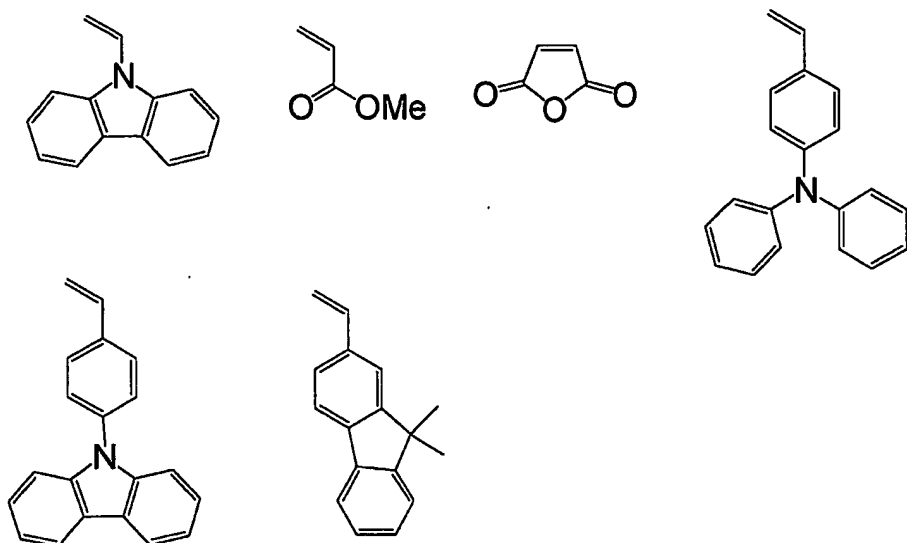
なお、高分子反応の一般的な特徴として、上記モノマーや金属錯体の結合に際しては種々の結合の形成が予想されるために、反応生成物の構造は上述した特定のものに限定されるものでないことは言うまでもない。

同様に、重合度についても反応条件によって変化し、分子量が数千程度のも
5 のから、数百万程度まで変化させることも可能であり、それらの生成物も全て本発明の範囲に包含される。

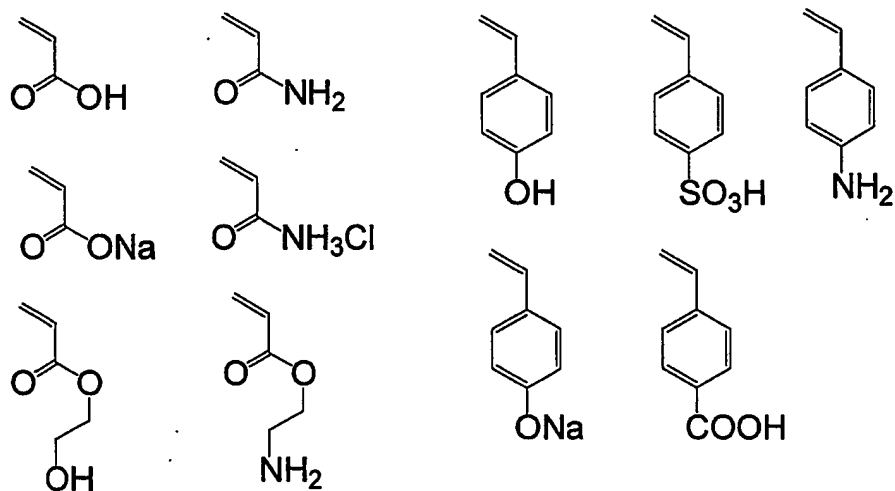
ただし、本発明の有機EL素子を作製する場合、本発明の高分子を含む発光層は基板上に成膜されることが必要になる。この時、分子量があまりに小さいと、スピコートやインクジェットを用いた塗付時に濡れ性が不足したり、塗
10 付後に膜剥れが起き易くなるなどの問題が生じて好ましくない。一方、分子量が100万を越えると、塗付工程で用いる溶媒に溶け難くなって析出してしまったり、溶液の粘性が大き過ぎて塗付性能が悪くなったりするなどの弊害が生じる。そこで、一般的には、2000から100万程度の分子量のものが使い
15 易く、好ましい。さらに好ましい範囲は、3000から20万程度の範囲である。

また、発光に関与する金属錯体と共重合するモノマーは、重合性のあるモノマーであれば特に制限はないが、例えば下記 化学式7に示すようなビニルカル
20 パゾールやメチルメタクリレートなどが挙げられる。また、水溶性のモノマーである、下記 化学式8に示すようなアルコール、カルボン酸、スルホン酸、アミン、およびその塩のようなイオン性基を有するモノマーを一種以上用いることによってポリマーに親水性を付与することができ、塗布にインクジェット方式などを用いる際に簡便に用いることができる。

化学式 7



化学式 8



- 5 上記各モノマー中の各水素原子は CH_3 、F、 CF_3 、 OCF_3 、アルキル基、アルケニル基等で置換されていても良く、また本発明は上に具体的に示したもの
- に限定されるものではない。

さらに、本発明の高分子化合物は、他の高分子化合物と混合して用いることも可能である。かかる他の高分子化合物としては、本発明の化合物と類似の化合物や、PVK、PPVといったキャリア輸送能を有する高分子化合物、もし

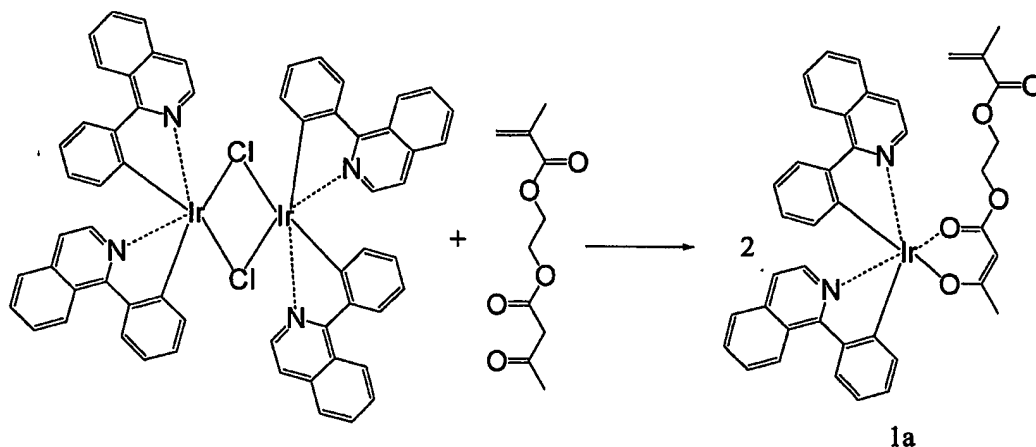
10

(実施例)

下記実施例では、主に金属錯体としてイリジウム (Ir) 錯体を用いた。

(実施例 1)

以下に示す合成経路で、本発明に係る Ir モノマー金属錯体化合物を得ることができる。



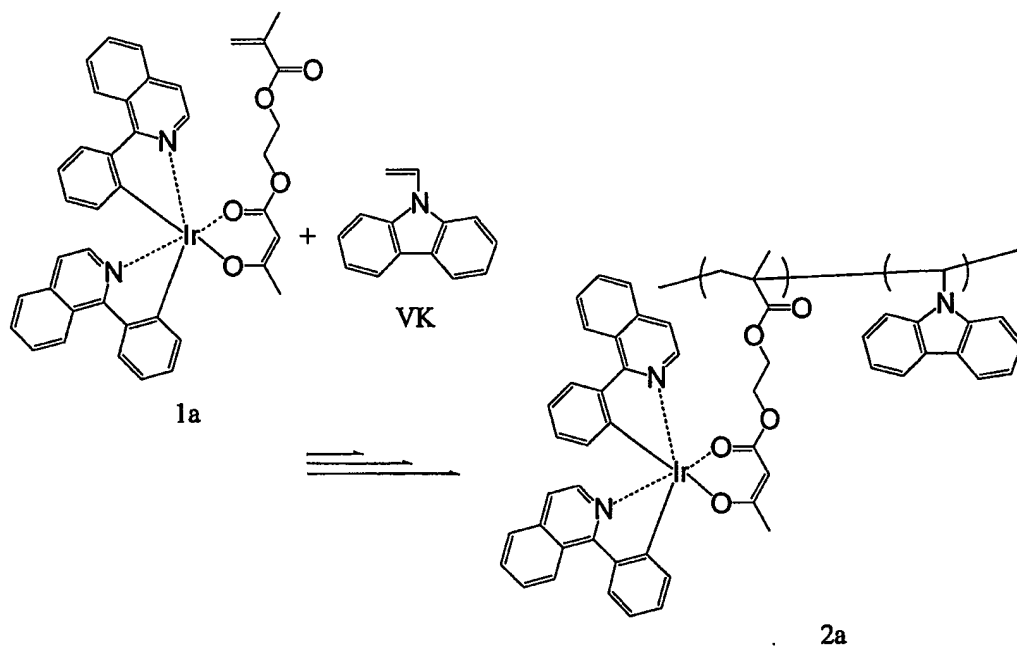
具体的には、200 ml の3つ口フラスコに、エトキシエタノール60 ml、
 テトラキス[1-フェニルイソキノリン-C², N](μ-ジクロロ)ジイリジウム (III) 0.76 g (0.6 モル)、東京化成社製アセトアセトキシエチルメ
 10 タクリレート0.38 g (1.8 ミリモル)、炭酸ナトリウム0.84 g、ベンゼン-1,4-ジオール (ハイドロキノン) 0.0005 g を入れ、窒素気
 流下室温で1時間攪拌し、その後4時間100度に加熱攪拌した。反応物を氷
 冷し、水50 ml を加えた後に沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をエタノール
 30 ml で洗浄後、クロロホルムに溶解させ、不溶物を除去した後にクロロ
 15 ホルム/メタノールで再結晶して精製を行い、上記1aの化合物の赤色粉末0.
 55 g (収率54%) を得た。

質量分析装置 (MALDI-TOF MS) によりこの化合物のM⁺である
 813 を確認した。

また、この化合物をトルエンに溶解し、日立製F-4500を用いてフォト

ルミネッセンスの測定を行った結果、得られた発光スペクトルは、 λ_{max} 625 nmであった。

[高分子重合反応]



- 5 重合管中に、N, N'-ジメチルホルミルアミド 2 ml、上記 1a 83 mg (0.1 ミリモル)、VK (ビニルカルバゾール) 174 mg (0.9 ミリモル)、AIBN (2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)) 1.64 mg (0.001 ミリモル) を入れ、脱気封管後、60 度において 20 時間加熱撹拌を行った。反応終了後、混合溶液についてエーテル 100 ml 中で再沈殿を三度行
- 10 った後、得られた粉末を加熱減圧乾燥し、上記 2a の化合物を 0.2 g ($M_n = 40,000$ 、 $M_w/M_n = 1.4$ (THF 中、ポリスチレン標準換算)) を得た。また、1a と VK との導入率のモル比は ^1H-NMR によると 1 : 29 程度であった。

(実施例 2)

- 15 実施例 1 で用いた原料の 1-フェニルイソキノリンに代えて 1-(4-オクチルフェニル) イソキノリンを用いた以外は実施例 1 と同様にしてモノマーの

合成を行った。収率は50%であり、MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺である1038を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルのλ_{max}は624nmであった。

この化合物について実施例1と同様のモル比で重合を行い、高分子化合物
5 (M_n=52,000、M_w/M_n=1.4 (THF中、ポリスチレン標準換算))を得た。

(実施例3)

実施例1で用いた原料の1-フェニルイソキノリンに代えて2-フェニル
ピリジンを用いた以外は実施例1と同様にしてモノマーの合成を行った。収率
10 は60%であり、MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺である
714を確認した。

この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルのλ_{max}は520nmであった。

この化合物について実施例1と同様のモル比で重合を行い、高分子化合物
15 (M_n=39,000、M_w/M_n=1.3 (THF中、ポリスチレン標準換算))を得た。

(実施例4)

実施例1で用いた原料の1-フェニルイソキノリンに代えて2-(4-オク
チルフェニル)ピリジンを用いた以外は実施例1と同様にしてモノマーの合成
20 を行った。収率は50%であり、MALDI-TOF MSにより、この化合物
のM⁺である938を確認した。

この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルのλ_{max}は518nmであった。

この化合物は、実施例1と同様のモル比で重合反応を行い、高分子化合物を
25 得ることができる。

(実施例5)

実施例 1 で用いた原料の 1-フェニルイソキノリンに代えて 2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジンを用いた以外は同様にしてモノマーの合成を行った。収率は 60% であり、MALDI-TOF MS により、この化合物の M^+ である 814 を確認した。

- 5 この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの λ_{max} は 470 nm であった。

この化合物について、実施例 1 と同様のモル比で重合を行い、高分子化合物 ($M_n = 35,000$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ (THF 中、ポリスチレン標準換算)) を得た。

- 10 (実施例 6)

実施例 1 で用いた原料の 1-フェニルイソキノリンに代えて 2-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-ピリジンを用いた以外は実施例 1 と同様にしてモノマーの合成を行った。収率は 40% であり、MALDI-TOF MS により、この化合物の M^+ である 946 を確認した。

- 15 この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの λ_{max} は 550 nm であった。

この化合物について実施例 1 と同様のモル比で重合を行い、高分子化合物 ($M_n = 35,000$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ (THF 中、ポリスチレン標準換算)) を得た。

- 20 (実施例 7)

実施例 1 で用いた原料の 1-フェニルイソキノリンに代えて 2-ベンジルピリジンを用いた以外は実施例 1 と同様にしてモノマーの合成を行うことができる。

- (実施例 8)

- 25 実施例 1 で用いた原料の 1-フェニルイソキノリンに代えて 1-(4-フルオロフェニル)イソキノリンを用いた以外は実施例 1 と同様にしてモノマーの

合成を行うことができる。

(実施例 9)

実施例 1 で用いたモノマー 1 a の原料 1-フェニルイソキノリンに代えて 1-(4-オクチルフェニル)イソキノリンを用いて得たモノマーと、モノ
 5 マー 1 a の原料 1-フェニルイソキノリンに代えて 2-(2, 4-ジフルオロ
 フェニル)-4-メチルピリジンを用いて得たモノマーとを 8 : 2 のモル比で
 合計 0.1 ミリモルになるように調整し、他は同様のモル比で重合を行い、高
 分子化合物 ($M_n = 28,000$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ (THF 中、ポリスチ
 レン標準換算))を得た。

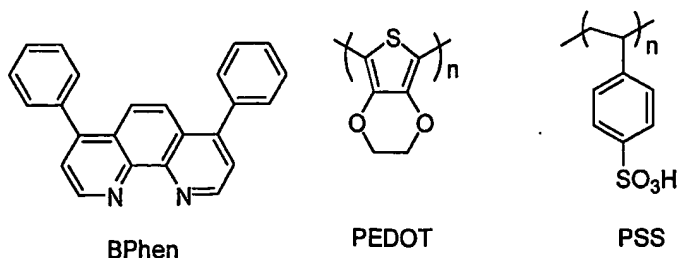
10 (実施例 10)

実施例 1 の高分子重合反応においてビニルカルバゾールに代えてアクリル
 酸 65 mg (0.9 ミリモル) を用いた以外は実施例 1 と同様のモル比で重合
 を行い、高分子化合物 ($M_n = 15,000$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ (THF 中、
 ポリスチレン標準換算))を得た。

15 (実施例 11)

上記実施例 1 で得た化合物を用いて、有機層がホール輸送層、発光層、電子
 輸送層の 3 層からなる単ビットの有機 EL 素子を作製し、その素子特性を計測
 した。

この素子の概略図を図 1 に示す。ここで、透明基板 11 としては無アルカリ
 20 ガラス基板を用い、この上に、陽極となる透明電極 12 として 100 nm 厚の
 酸化インジウム (ITO) をスパッタ法で形成し、3 mm 幅のストライプ形状
 にパターンニングした。



この上に、ホール輸送層 13 として、上記構造式で表される PEDOT と PSS とからなる混合物の 1.3 重量%水溶液を用い、アルドリッチ社製 型番 48309-5 を用いてスピコート法により膜厚 30 nm に形成した。その上に、発光層 14 として、実施例 1 の高分子化合物 2a の 1.0%クロロホルム溶液を多数回スピコートし、60℃のオープン中で 60 分乾燥して、膜厚 30 nm の層を得た。さらに電子輸送層 15 として、上記構造の Bphen 化合物を材料として、 10^{-4} Pa の真空度で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚 40 nm の有機膜を得た。

この上に、金属電極層の下引き層として、フッ化カリウム KF を 5 nm の厚さに配置した。さらに、陰極となる金属電極 16 として、100 nm の膜厚のアルミニウム (Al) 膜を蒸着し、透明電極と直交するように 3 mm 幅にパターニングし、電極面積が 9 mm^2 の有機 EL 素子を作製した。

作製した有機 EL 素子の特性を調べるために、その電流電圧特性をヒューレットパッカード社製の微小電流計 4140B で測定し、また発光輝度をトプコン社製 BM7 で測定した。その結果、本実施例に係る実施例 1 の化合物を用いて作製した素子は良好な整流性を示した。

また、電圧 15 V 印加時に、本 EL 素子からの発光が確認された。本実施例においては、実施例 1 の化合物 1a に由来すると思われる、1-フェニルイソキノリン-10-イル錯体に由来する最大発光波長を有する赤色発光を確認した。

また、本発明の高分子化合物を用いたりん光発光素子は、高分子化合物の発光能を 100% 発揮し得る状態で発光層に用いることができ、従来の低分子発光材料の場合のように、ホスト材料にドーピングして用いる場合と違って、発光層の組成が安定し、作成した素子の輝度ばらつきが小さくなる利点がある。

これは、本発明の高分子化合物においては、発光部位が高分子の中に分散されて配置されているために、隣接する発光部位との間のエネルギー移動が少なく、従って低分子発光材料と異なり、発光能の 100% の状態で用いることが

可能になるものである。

(実施例 1 2)

実施例 1 1 で用いた実施例 1 の化合物に代えて実施例 3 の化合物を用いた
以外は実施例 1 1 と同様の手順で有機 EL 素子を作製した。発光を検査した結
5 果、2-フェニルピリジン-Ir 錯体に由来する最大発光波長を有する緑色発
光を確認した。

(実施例 1 3)

実施例 1 1 で用いた実施例 1 の化合物に代えて実施例 5 の化合物を用いた
以外は実施例 1 1 と同様の手順で有機 EL 素子を作製した。発光を検査した結
10 果、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン-Ir 錯体に
由来する最大発光波長を有する青色発光を確認した。

(実施例 1 4)

実施例 1 1 で用いた実施例 1 の化合物に代えて、実施例 5 の化合物と実施例
6 の化合物とを重量比 9 : 1 で混合した溶液を用いた以外は実施例 1 1 と同様
15 の手順で有機 EL 素子を作製した。発光を検査した結果、2-(2, 4-ジフ
フルオロフェニル)-4-メチルピリジン-Ir 錯体および2-(9, 9-ジメ
チル-9H-フルオレン-2-イル)-ピリジン-Ir 錯体に由来する最大発
光波長を有する白色発光を確認した。

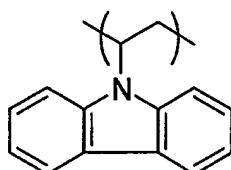
(実施例 1 5)

20 実施例 1 1 で用いた実施例 1 の化合物に代えて実施例 9 の化合物を用いた
以外は実施例 1 1 と同様の手順で有機 EL 素子を作製した。発光を検査した結
果、1-(4-オクチルフェニル)イソキノリン-Ir 錯体と2-(2, 4-
ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン-Ir 錯体とに由来する最大発光
波長を有する発光を確認した。

25 (実施例 1 6)

実施例 1 1 で用いた実施例 1 の化合物に下記構造のポリビニルカルバゾー

ルを、重量比で1対1に混合したものを発光層とした有機EL素子を形成した結果、化合物1aに由来すると思われる、1-フェニルイソキノリン-Ir錯体に由来する最大発光波長を有する赤色発光を確認した。



PVK

- 5 得られた発光が燐光であることを確認するために、実施例9で用いた高分子化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液とでフォトルミネッセンスを比較した。結果は、酸素置換した溶液ではイリジウム錯体に由来する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換した溶液ではイリジウム錯体に由来するフォトルミネッセンスが確認された。これらの結果より、本発明の高分子化合物は燐光発光性を有する高分子化合物であることを
- 10 確認した。

また、蛍光材料の発光寿命は、一般に数ns（ナノ秒）～数十nsであるのに対し、本発明の高分子化合物の燐光寿命は、いずれも100ns以上であった。

- 15 また、本発明においては、高分子化合物に発光波長の異なる発光材料をドーピングすることによって波長の広い発光素子にすることも可能である。

産業上の利用の可能性

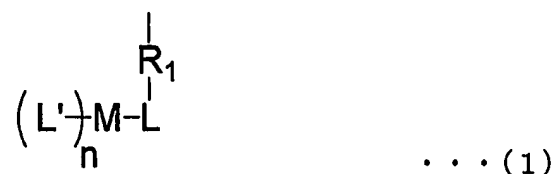
- 本発明に係る電界発光素子は高発光効率を示し、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては、白色照明装置やフルカラーの表示装置などが考えられる。
- 20 表示装置への応用では、XYマトリックス素子に加えて、薄膜トランジスタ（TFT）を備えたアクティブマトリクス方式パネルが好適である。またアク

タイプ素子には特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、非晶質シリコン（a-Si）型TFT等にも応用することができる。

- また、本発明の新規高分子-金属錯体を用いた燐光発光材料を発光層として用いた場合、スピコートやインクジェット方式を用いることで、簡便に、高い発光効率を有し、青から赤、もしくは白といった発光を示す有機EL素子を得ることができる。特に、複数の金属錯体を単一の高分子化合物中に特定の割合で導入することが可能であり、白色発光を得たり、また所望の色彩の発光を達成することも可能になる。
- 5

請求の範囲

1. 主鎖と側鎖とからなる高分子化合物であって、前記側鎖が下記一般式(1):



5

[式中、 R_1 は炭素原子数2～15の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基(該アルキレン基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置換されていてもよく、また該アルキレン基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい)、または置換基を有していてもよい芳香環基(該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基または炭素原子数1～20の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基(該アルキル基またはアルキレン基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置換されて

10 いてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい)である)であり;

15

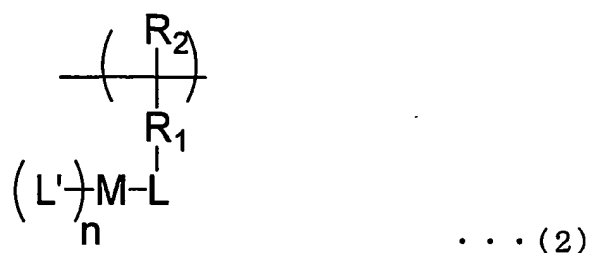
MはIr、Pt、RhまたはPdの金属原子であり;

L、L' ($L \neq L'$) は金属に配位可能な配位子であり;かつ

nは1または2である]で表される部分構造を有することを特徴とする高分子

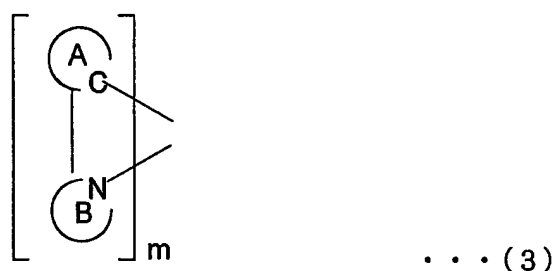
20 化合物。

2. 下記一般式(2):



[式中、 R_2 は水素または置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくは芳香族基である]
 で示される部分構造を有することを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。

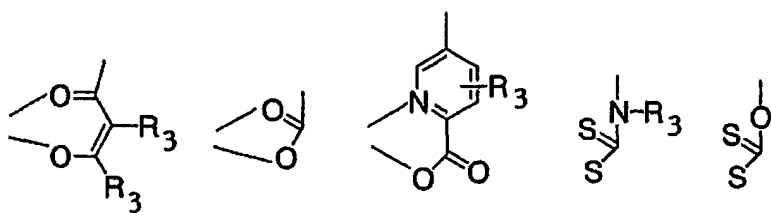
3. 前記一般式(1)の部分構造中の L' が下記一般式(3):



[式中、 N は窒素原子であり； C は炭素原子であり； A はそれぞれ前記炭素原子を介して金属原子 M に結合した、置換基を有していてもよい環状基であり；
 B はそれぞれ前記窒素原子を介して金属原子 M に結合した、置換基を有していてもよい環状基（該置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1～10の直鎖または分枝鎖のアルキル基である）、炭素原子数1～20の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基（該アルキル基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は ---O--- 、 ---S--- 、 ---CO--- 、 ---CO---O--- 、 ---O---CO--- 、 ---CH=CH--- または $\text{---C}\equiv\text{C---}$ で置換されていてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）、または置換基を有していてもよい芳香環基（該置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基または炭素原子数1～

20の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基（該アルキル基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置換されていてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）である）である}であり；AとBとは共有結合しているか、またはそれらの間に炭素原子を1つ介在させて互いに結合しており；さらにmは1または2である]で表される部分構造であることを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。

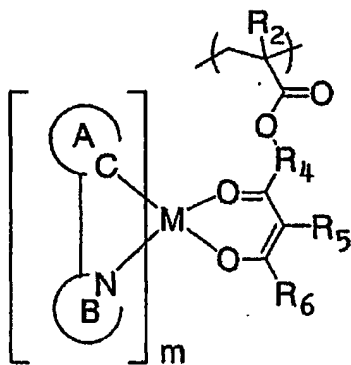
4. 前記一般式(1)の部分構造中のL'が下記一般式(4)：



... (4)

[式中、 R_3 は水素、直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基を示す]で表される各構造のいずれか1つであることを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。

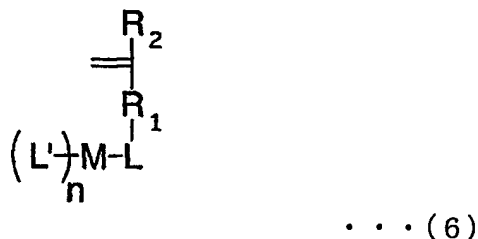
5. 下記一般式(5)：



... (5)

[式中、MはI r、P t、R hまたはP dの金属原子であり；mは1または2であり；R₂は水素原子またはメチル基であり；R₄は炭素原子数1～10の直鎖または分枝鎖のアルキル基（該アルキル基中の1つまたは隣接しない2つ以上のメチレン基は—O—、—S—、—CO—、—CO—O—、—O—CO—、—CH=CH—または—C≡C—で置換されていてもよく、また該アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）であり；R₅は水素、炭素原子数1～15の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基であり；またR₆は水素、炭素原子数1～6の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を含む置換基、または芳香族置換基である]で表される部分構造を有することを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。

6. 前記高分子化合物の少なくとも一種のモノマー構造が、下記一般式(6)：



で表されることを特徴とする請求の範囲2に記載の高分子化合物。

7. 前記高分子化合物が、複数種のモノマー構造から構成された単一の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。

8. 前記R₁が炭素原子数2～11の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基または芳香環基であることを特徴とする請求の範囲5に記載の高分子化合物。

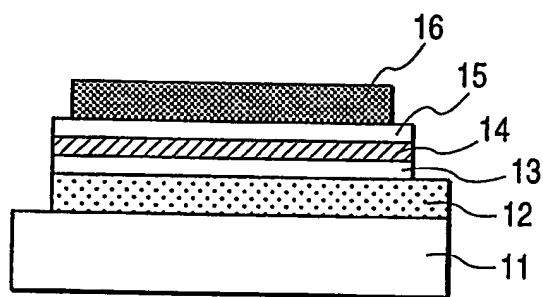
9. 前記R₅が水素原子またはメチル基であることを特徴とする請求の範囲5に記載の高分子化合物。

10. 前記R₆がメチル基、エチル基またはt-ブチル基であることを特徴とする請求の範囲5に記載の高分子化合物。

- 1 1. 前記R₅が、炭素原子数2～10の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基もしくはアルキレン基を少なくとも1つ含む置換基、または芳香族置換基であることを特徴とする請求の範囲5に記載の高分子化合物。
- 5 1 2. 数平均分子量が2000～100万であることを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。
- 1 3. イオン性基を有するモノマー単位を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載の高分子化合物。
- 1 4. 基板上に設けられた一对の電極と、該電極間に設けられた少なくとも一種の有機化合物を含む発光層とを含む電界発光素子であって、前記有機化合物が請求の範囲1に記載の高分子化合物の少なくとも一種を含むことを特徴とする電界発光素子。
- 10 1 5. 基板上に設けられた一对の電極と、該電極間に設けられた少なくとも一種の有機化合物を含む発光層とを含む電界発光素子であって、前記有機化合物が請求の範囲5に記載の高分子化合物の少なくとも一種を含むことを特徴とする電界発光素子。
- 15 1 6. 基板上に設けられた一对の電極と、該電極間に設けられた少なくとも一種の有機化合物を含む発光層とを含む電界発光素子であって、前記有機化合物が請求の範囲7に記載の高分子化合物の少なくとも一種を含むことを特徴とする電界発光素子。
- 20 1 7. 基板上に設けられた一对の電極と、該電極間に設けられた少なくとも一種の有機化合物を含む発光層とを含む電界発光素子であって、前記発光層が請求の範囲1に記載の高分子化合物の少なくとも一種のみで形成されていることを特徴とする電界発光素子。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08F30/04, H05B33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08F30/04, H05B33/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-113246 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. No. [0114] (Family: none)	1-17
A	JP 2002-56975 A (Konica Corp.), 22 February, 2002 (22.02.02), All references (Family: none)	1-17
A	JP 2000-239318 A (Sharp Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), All references (Family: none)	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 19 May, 2003 (19.05.03)		Date of mailing of the international search report 03 June, 2003 (03.06.03),
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 03/03616

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F30/04, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F30/04, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-113246 A (昭和電工株式会社) 2003.04.18, 特許請求の範囲、【0114】段落 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2002-56975 A (コニカ株式会社) 2002.02.22, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2000-239318 A (シャープ株式会社) 2000.09.05, 全文献 (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455